

**RESIN COMPOSITION FOR EXTERIOR COATING OF BUILDING****Publication number:** JP1029470**Publication date:** 1989-01-31**Inventor:** KUMADA HAJIME; SHOJI AKIO**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS**Classification:****- international:** **C08G18/63; C08G18/68; C09D175/04; C08G18/68; C08G18/00; C09D175/04; (IPC1-7): C08G18/63; C09D3/72****- European:****Application number:** JP19870183526 19870724**Priority number(s):** JP19870183526 19870724**Report a data error here****Abstract of JP1029470**

**PURPOSE:**To obtain a resin composition excellent in extensibility, an ability of dispersing pigment and weathering resistance, by mixing a specified acrylpolyol obtained by copolymerizing a vinyl monomer mixture with a nonyellowing polyisocyanate. **CONSTITUTION:**A resin composition is prepared by mixing an acrylpolyol obtained by copolymerizing a vinyl monomer mixture comprising 5-65wt.% epsilon-caprolactone-added vinyl monomer (1) of the formula, 0-30wt.% hydroxyl vinyl monomer (2), a copolymerizable unsaturated group-containing polyester (3) and 34.9-94.9wt.% vinyl monomer (4) copolymerizable therewith (the total of said components being 100wt.%) and having a glass transition point of -15-80 deg.C, a number-average MW of 5,000-20,000, a hydroxyl number of 20-150 (solid matter) and a weight-average MW to number-average MW ratio in the range of 2.8-10 with a nonyellowing polyisocyanate (B) in an amount to give an OH to NCO equivalent ratio of 1/0.5-1/1.5.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-29470

⑤Int. Cl. 4

識別記号

室内整理番号

④<sup>3</sup>公開 昭和64年(1989)1月31日

C 09 D 3/72  
C 08 G 18/63

PHR  
NEP

7224-4 J  
7602-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑤4発明の名称 建築外装塗料用樹脂組成物

②特 願 昭62-183526

②出 願 昭62(1987)7月24日

⑦2 発 明 者 熊 田 肇 大阪府岸和田市戎町7-25

⑦2発 明 者 東 海 林 章 夫 大 阪 府 岸 和 田 市 天 神 山 町 2-20-10

①出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

⑦<sup>4</sup>代理人 弁理士 水野 喜夫

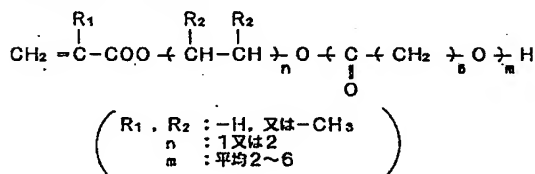
明 · 細 書

1. 発明の名称

### 建築外裝塗料用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

### 1. (A) (1) 一般式



で示されるε-カプロラクトン付加  
ビニル系モノマー 5~65wt%

## (2) 水酸基含有ビニル系モノマー

0 ~ 30wt%

(3) 共重合性不飽和基含有ポリエステル  
樹脂 0.1~20wt%

0.1~20wt%

(4) (1)~(3)と共重合可能なビニル系モノマー 34.9~94.9wt%

34.9~94.9wt%

から成る各成分の総和が 100wt% になる様に  
選択されたビニル系モノマー混合物を共重合

させて得られるガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $-15 \sim 80^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ ) が  $5000 \sim 20000$ 、水酸基価  $20 \sim 150$  (固形分)、重畳平均分子量 ( $\overline{M}_w$ ) / 数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ ) 比が  $2.8 \sim 10$  なる範囲にあるアクリルポリオールと、

(B) 無黄変形ポリイソシアネートとを  
OH/NCO= 1/ 0.5~1/1.5 (当量比)で配合し、

さらに必要に応じて紫外線吸収剤／ヒンダートアミン系光安定剤＝40～60/60～40（固形分比）から成る混合物をアクリルポリオール（固形分）に対して0～10wt% 配合することを特徴とする建築外装塗料用樹脂組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は伸展性、顔料分散性、耐候性に優れた建築外装塗料用樹脂組成物に関し、さらに詳細にはε-カプロラクトン付加ビニル系モノマーを共重合性モノマーの必須成分とするアクリルポリオールに無荷変形ポリイソシアネートを配合して得

られる建築外装用として有用な塗料用樹脂組成物に関するものである。

#### (従来の技術)

近年、塗料分野に於ては、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂系塗料などに比べて、アクリル系塗料は耐候性、物性、耐薬品性、耐汚染性、乾燥性などに於て優れた特徴をもっているため、その重要性が高まっている。

しかし、塗料に対する要求性能はますます厳しくなっており、特に建築物の外壁を塗装する、いわゆる建築外装分野に於ては、昭和59年11月より建築用複層仕上塗材のJIS規格が改訂されて、低温時の伸展性や加熱時の伸展性劣化などに厳しい規格値を設けた伸長形複層仕上塗材に関するJIS規格が新たに設定された為、従来のレベルのものでは、このJIS規格に適合しなくなり、現在、当該業界に於てはこのJIS規格に適合させるための改良検討が種々なされているが、未だ完全に適合しうるものは上市されていない。

前記した高伸展性を得るための手段の1つとし

あるが、この方法では、得られる塗膜は耐ブロッキング性、耐汚染性、耐溶剤性が低下し、常温で伸展性を保持しても低温にすると急速に硬くなり、弾性を失ってしまうため好ましくない。

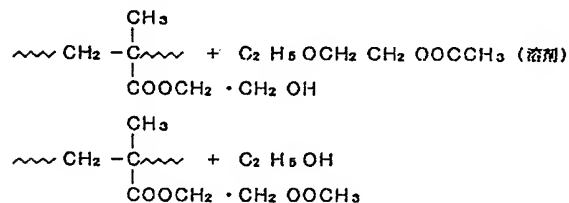
ところで最近、アクリルポリオールに伸展性を付与する方法として、例えば特開昭48-66194、同54-133590、USP-4082816などに開示されている様に、アクリルポリオールの水酸基にε-カプロラク톤を開環付加させる方法が提案されている。

しかしながら、この方法はε-カプロラク톤の付加反応の反応温度がアクリルモノマーの重合に用いる溶媒の沸点により制限される。例えば一般的に使われるトルエンや酢酸ブチルのような溶剤系では反応温度が110～120℃であり、この様な温度では水酸基へのε-カプロラク톤の開環付加は著るしく遅く、反応時間が非常に長くなる。そこで反応速度を大きくするために一般にスズ系やチタン系などの金属化合物を開環触媒として使用するが、そのため生成樹脂が着色したり、塗料にした時のポットライフや塗膜性能に悪く影

て比較的、ガラス転移点( $T_g$ )の高いアクリルポリオールに軟化剤と称する軟質のポリオールを混合したものにポリイソシアネートを配合する方法がある。しかしながらこの方法では、全体として弾性を増そうとする軟質ポリオール成分の多量使用はさけられず、硬度、耐候性、耐汚染性、乾燥性、顔料分散性が不十分であって耐候性に劣った塗膜しか得られないという問題が生じ、軟質成分に含まれる水などの不純物の塗膜への影響が大きく、塗膜性能の低下が生じ易い。又、この軟質成分の代りに、比較的分子量の大きい2～3官能の軟質のポリイソシアネートを使用する方法があるが、この方法では比較的伸展性は得られ易い反面、このタイプのポリイソシアネートの場合はイソシアネート基含有量がかかなり低い為、その使用量を多くしなければならず、塗料価格が高くなるので好ましくない。

さらに、別の方法としてアクリルポリオールの一モノマー成分に $T_g$ の低い軟質モノマーを多く使用して、アクリルポリオールを軟質化する方法が

響を与える。又、少量残存している未反応のε-カプロラク톤とか、そのオリゴマーが原因となって塗膜にタックが残る上に耐候性、耐汚染性、耐溶剤性、顔料分散性を低下させるので好ましくない。キシレンやセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を使用すると高い反応温度がえられるが、その際に触媒として活性の強いチタン系の触媒を用いると次式の様なエステル交換反応を起すことがあるので好ましくない。



一方、特開昭57-185236、同57-195714などに開示される様に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにε-カプロラク톤を付加させ、そのものをモノマー組成中の一成分として使用してε-カプロラク톤付加アクリルポリオールを合

成する方法が提案されているが、この方法によれば確かに上述の生成樹脂の着色や反応時間が長いとか、少量の未反応のε-カプロラクトンとかそのオリゴマーの存在、あるいはそのことが引き起こす上記の如き欠陥は解消されるが、建築外装用として極めて重要な必須の性能である顔料分散性の改良は実現されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、前記した高伸長性の塗料を開発する上での諸問題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、ある特定モル数のε-カプロラクトンを付加させたε-カプロラクトン付加ビニル系モノマーを必須成分として使用し、さらに共重合性不飽和基含有ポリエステル樹脂で変性して、分子量の分散比( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比)をある特定範囲に収まるようにしたアクリルポリオールに、無黄変形ポリイソシアネートを配合することによって前記した問題点が克服出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

(発明の構成)

150(固形分)、重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )/数平均分子量( $\overline{M}_n$ )比が、2.8~10なる範囲にあるアクリルポリオールに、

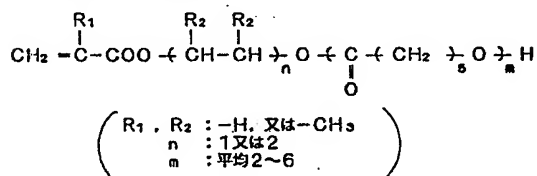
(a) 無黄変形ポリイソシアネートとを

OH/NCO= 1/ 0.5~1/1.5 (当量比)で配合し、

さらに必要に応じて紫外線吸収剤/ヒンダードアミン系光安定剤=40~60/60~40(固形分比)から成る混合物をアクリルポリオールの固形分に対して0~10wt%配合することを特徴とする伸展性、耐候性、顔料分散性に優れた建築外装塗料用樹脂組成物を提供するものである。

以下本発明の構成について詳しく説明する。

本発明に於てアクリルポリオール(a)の構成成分中、成分(1)の一般式

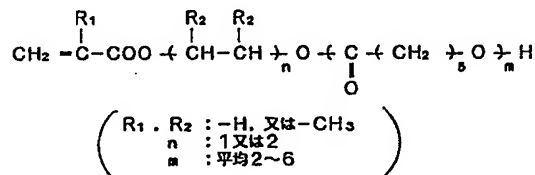


で示されるε-カプロラクトン付加ビニル系モノ

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明は、

(A) (1) 一般式



で示されるε-カプロラクトン付加  
ビニル系モノマー 5~65wt%

(2) 水酸基含有ビニル系モノマー

0~30wt%

(3) 共重合性不飽和基含有ポリエステル樹脂

0.1~20wt%

(4) (1)~(3)と共重合可能なビニル系モノマー

34.9~94.9wt%

から成る各成分の総和が 100wt% になる様に選択されたビニル系モノマー混合物を共重合させて得られるガラス転移点( $T_g$ )が-15~80℃、数平均分子量( $\overline{M}_n$ )が5000~20000、水酸基価20~

ノマーは、例えば特開昭 57-185236、特開昭61-43623などで開示されている様な方法で合成することが出来るし、市販品としてダイセル化学工業㈱のメタクリレート系のプラクセルFM-2(ε-カプロラクトン2モル付加体)、FM-3(ε-カプロラクトン3モル付加体)、FM-4(同4モル付加体)、FM-5(同5モル付加体)、FM-6(同6モル付加体)、アクリレート系のFA-2(同2モル付加体)、FA-3(同3モル付加体)、FA-4(同4モル付加体)、FA-5(同5モル付加体)、FA-6(同6モル付加体)があげられる。

これらのモノマーの使用量が5wt%以下あるいはε-カプロラクトンの平均付加モル数が2モル以下では、硬度、耐汚染性、耐溶剤性などは充分であっても、建築外装塗料として必須の性能である伸展性が不充分であって、特にJIS A6910に定められている低温時の伸展性規格や加熱時の伸展性劣化規格に適合しないことが多くなり、逆に使用量が65wt%以上、あるいはε-カプロラク

トンの平均付加モル数が6モル以上では、伸展性は充分なレベルが確保出来るが、硬度、粘着性、耐汚染性、耐溶剤性などが低下するし、特にε-カプロラクトンの平均付加モル数が6モル以上になるとモノマー当りのOH価が低くなり、得られるアクリルポリオールのOH価の設定等モノマー組成の設計面である程度の制限が加わってきて不自由になる傾向が強くなるのと重合反応中にテリングあるいはゲル化に至るケースが多くなるので好ましくない。従って使用量は5~65wt%、特に10~50wt%の範囲内にあるのが好ましく、又、ε-カプロラクトンの平均付加モル数は2~6モル、特に3~6モル範囲内にあるのが好ましい。

次に(2)成分として使用する水酸基含有ビニル系モノマーの例としては、(1)成分として使用するε-カプロラクトン付加ビニル系モノマーを除いた、ブラクセルFM-1(ε-カプロラクトン1モル付加メタクリレート)、ブラクセルFA-1(ε-カプロラクトン1モル付加アクリレート)や2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-

ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルマレートまたは、ポリプロピレングリコールあるいはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如きα、β-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の如き不飽和モノもしくはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と1価アルコールとのモノエステル類などのα、β-エチレン性不飽和カルボン酸類、あるいは前記α、β-不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル類とマレイン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベ

ンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」(日立化成工業株式会社製)、テトラクロロフタル酸もしくはドデシルこはく酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物と、「カーデュラE」(オランダ国シェル社製の、分岐状合成脂肪酸のグリシジルエステル)、やし油脂脂肪酸グリシジルエステルもしくはオクチル酸グリシジルエステルの如き1価カルボン酸のモノグリシジルエステルまたはブチルグリシジレート、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドの如きモノエポキシ化合物との付加物あるいはこれらとε-カプロラクトンとの付加物；ヒドロキシエチルビニルエーテルなどがある。

これらのモノマーは、架橋密度やOH価の調整のため単独あるいは2種以上を混合して使用するが、その使用量が35wt%になると、架橋点間の距離の短い部分が多くなりいくらか(1)成分を使用しても、伸展性、特に低温時の伸展性とか加熱時の伸展性劣化の各規格に適合しなくなることが多くなるので好ましくない。従って使用量は0~35

wt%、特に0~25wt%の範囲内で選択すればよい。

次に(3)成分として使用する共重合性不飽和基含有ポリエステル樹脂は特公昭45-22011号、同46-20502号、同44-7134号、特開昭48-78233号、同50-58123号などで知られている様に共重合性不飽和基を有する原料成分を必須として、他の原料成分と反応させて得られる樹脂骨格中に共重合性不飽和基を保有せしめたもの、あるいは特公昭49-47916号、同50-6223号などの様にまず共重合性不飽和基をもたない飽和ポリエステルを得たのち、その飽和ポリエステル中に存在する水酸基又はカルボキシ基などの官能基、あるいはさらにジエポキシ化合物を反応させて導入したエポキシ基などを利用して、これら官能基と反応性を有する官能基とビニル基をもった化合物、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドのように酸クロライド基とビニル基を有するもの、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基とビニル基を有するもの、ビニルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシランなどのアルコキシシ

ラノール基とビニル基を有するもの、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水基とビニル基を有するもの、フマル酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基とビニル基を有するもの、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート〜ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基とビニル基を有するものなどのビニル系モノマーを飽和ポリエステルに付加させて得られる。

前記(3)成分である共重合性不飽和基含有ポリエステル樹脂成分は、得られるアクリルポリオール(4)成分の顔料分散性を向上させるための必須条件である $M_w/M_n$ 比=2.8~10の範囲に入るようにするために使用するもので、その使用量が0.1wt%以下では当初の目標である顔料分散性の向上がみられないし、20wt%以上では顔料分散性の向上は実現出来るが、耐候性とか伸展性、微粒化性など面で不都合が生じてくるので好ましくなく、0.1~20wt%、特に0.5~10wt%の範囲内で使用する

(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジプロモプロピル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレートまたはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリレート類；マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」(シェル社製のビニルエステル)の如きビニルエステル類；「ビスコート8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM」(大阪有機化学協製の含フッ素系アクリルモノマー)、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジーパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-1-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートの如き(パー)フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類もしくは不飽和ポリカルボン酸エステル類などの含フッ素重合性化合物；あるいは(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、

のが好ましい。 $M_w/M_n$ 比は、2.8以下の場合顔料分散性の向上は期待出来ず、10以上の場合顔料分散性は向上するが微粒化性、スプレーミストとのなじみ性、レベリング性などが低下するので好ましくなく、 $M_w/M_n$ 比は2.8~10、特に3.0~8の範囲内にあるのが好ましい。

次に(4)成分として使用する、前記(1)~(3)成分と共重合可能なビニル系モノマーの例としては、

まず官能基をもたないビニル系モノマーとしては

(イ)：スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル系モノマー、

(ロ)：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリン(メタ)アクリレート、シクロヘキシル

フッ化ビニルもしくはフッ化ビニリデンなどのオレフィン類などの官能基をもたないビニル系モノマー類がある。

又、官能基を有するビニル系モノマーとしては、

(ハ)：カルボキシル基を有するものとして

例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の如き不飽和モノーもしくはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と1価アルコールとのモノエステル類などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジー2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノフチルフマレートまたはポリエチレングリコー

ルモノ（メタ）アクリレート（の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類とマレイン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」（日立化成工業製）、テトラクロルフタル酸もしくはドデシルこはく酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物などがある。

前記カルボキシル基含有モノマーは、後述する(イ)成分であるポリイソシアネート成分を配合したさいに内部触媒作用を示すことが多いので、塗料の保存安定性が短くなることからこれらのものを使用する場合には、素材への付着性向上、他樹脂との相溶性向上などの効果を考慮して、その使用量は 0.1~10重量%、特に好ましくは 0.1~5重量%の範囲にとどめておくことが好ましい。

他の官能基をもつものとして

(以下余白)

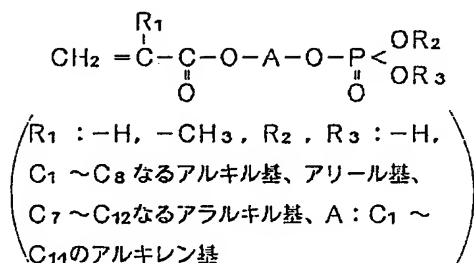
には上記（メタ）アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、又はアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物、グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートなどエポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸又は亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化合物、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル（メタ）アクリレートなどとか、

(ウ)：ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類。

(エ)：（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどや、これらのものをホルムアルデヒドなどでメチロール化したN-メチロール化（メタ）アクリルアミドなどの様なメ

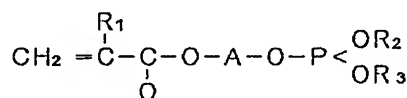
(ニ)：リン原子含有モノマーとして

一般式



で示されるジアルキル（メタ）アクリロイロキシアルキル）ホスフェート類もしくは（メタ）アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、

一般式



(R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub>, A : 前掲) で示されるジアルキル（メタ）アクリロイロキシアルキル）ホスファイト類もしくは（メタ）アクリロイロキシアルキルアシッドホスファイト類などが挙げられ、さら

チロール化物、あるいはn-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの様にメチロール化物をC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> なる1価アルコールでエーテル化したものなどが挙げられる。

前記(ニ)、(ウ)のものは(イ)と同様、いずれもアクリル系共重合体に内部触媒能付与とか、素材への付着性、他樹脂との相溶性、顔料分散性などを向上させたい場合に使用するもので、これらを単独あるいは併用して用いることが可能であり、その使用量は使用効果の点からリン原子含有ビニル系モノマー類は 0.05 ~ 5重量%、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類は 0.05 ~ 10重量%の範囲で使用すればよい。

(イ)：さらに(イ)成分として用いられるその他の官能基を有するビニル系モノマーとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、（ $\beta$ -メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテルもしくは $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸類またはモノ-2-（メタ）アクリロイルオキシモノエチルフタレートの如き水酸

基含有ビニルモノマーと前記ポリカルボン酸無水物との等モル付加物の如き各種の不飽和カルボン酸に、「エピクロン 200, 400, 441, 850もしくは1050」(大日本インキ化学工業製エポキシ樹脂)、「エピコート 828, 1001もしくは1004」(シェル社製エポキシ樹脂)、「アラルダイト6071もしくは6084」(スイス国チバ・ガイギー社製エポキシ樹脂)、「チッソノックス 221」(チッソ製エポキシ化合物)または「デナコールEX-611」(長瀬産業製エポキシ化合物)の如き、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する各種のポリエポキシ化合物を等モル比で付加反応させて得られるエポキシ基含有重合性化合物とか、  
(例)：ビニルエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル(メタ)アクリレート、KR-215(信越化学株)などのシリコン系モノマー類などがある。

前記(4)成分として各種のモノマー類は、(1)～(3)成分との兼合いや、共重合性、ガラス転移点

( $T_g$ )とか、塗装作業性、光沢、硬度、可とう性、耐候性、乾燥性、耐溶剤性、相溶性、稀釈性、ボットライフ、OH価などの面から各モノマー成分の使用量とその組合わせを34.9～94.9重量%の範囲で決定すればよい。特にスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル系モノマーは、耐候性、耐黄変性の点でその使用量は、40重量%以下、特に好ましくは35重量%以下に抑えておく方が好ましい。

また加水分解性のアルコキシ基を有するビニルエトキシシランの様なシリコン系モノマーの場合、余り多量に使用するとゲル化することがあるので、その様なモノマーを使用する場合には、使用量は10wt%以下、特に好ましくは5wt%以下に抑えておく方が好ましい。

以上共重合成分(1)～(4)を共重合させて得られるアクリルポリオール(4)の $T_g$ は、例えば示差熱分析で測定したりFoxの式で計算することが出来るが、

$$\text{Foxの式: } \frac{1}{T_g} = \sum \frac{m_i}{T_{gi}}$$

$$\left( \begin{array}{l} T_{gi} : i \text{ 成分の } T_g \\ m_i : i \text{ 成分の重量分率} \end{array} \right)$$

その $T_g$ が $-15^\circ\text{C}$ 以下ではポリイソシアネートに硬質タイプのもを使用しても、耐汚染性、高度、粘着性、乾燥性などの点で不十分であり、 $80^\circ\text{C}$ 以上ではポリイソシアネートに軟質タイプのもを使用しても伸展性の点で不十分であるので、 $T_g$ は $-15 \sim 80^\circ\text{C}$ 、就中、 $-5 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲にあるのが好ましく、出来れば $T_g$ の比較的低いアクリルポリオールに対しては、イソシアヌル環やシクロアルキレン環などの硬質部分を有する比較的硬質のポリイソシアネートを、 $T_g$ の比較的高いアクリルポリオールに対しては、比較的鎖長の長い線状構造の様な軟質部分を有する比較的軟質のポリイソシアネートを組合わせると好ましい結果が得られ易い。又、アクリルポリオールの数平均分子量( $M_n$ )が5000以下であると肉持感、外観、微粒化性などは良くなるが伸展性、耐候性、乾燥性、耐汚染性、顔料分散性、耐溶剤性などが不十分であるし、20000以上であると伸展性、耐候性、

乾燥性、耐汚染性、耐溶剤性、顔料分散性などは良くなるが、肉持感、外観、微粒化性などが不十分であるので $M_n$ は5000～20000、特に7000～18000の範囲内にあるのが好ましい。アクリルポリオール(4)の水酸基価(固形分)が20以下であると伸展性、耐候性、耐溶剤性などの塗膜物性が不十分であるし、150以上であると耐候性、耐溶剤性などは向上するが、伸展性(特に低温時)が低下するし、塗料価格が高くなるので好ましくない。従ってアクリルポリオールの水酸基価(固形分)は20～150、特に30～100の範囲内にあるのが好ましい。

本発明になる共重合体(4)成分の製造は、前記した各原料(1)～(4)成分を用いて、公知慣用の共重合反応法あるいはグラフト共重合反応法を駆使して遂行できるものであり、その際アソビスイソプロピロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド(BPO)、 $t$ -ブチルパーベンゾエート(TBPB)、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、ジ $t$ -ブチルパーオキシド(DTBPB)、クメンハイドロパーオキ



シド(CHP)などのラジカル発生重合触媒を単独又は数種類を混合して使用する。また、その際、用いる溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベッソ 100, 150(シェル石油化学㈱)スワゾール 1000, 1500(丸善石油㈱)などの芳香族系炭化水素類、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、LAWS(シェル石油化学㈱)などの脂肪族系あるいは脂環族系炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、セロソルブアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル系溶剤類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤などが使用される。

本発明で使用する無黄変形ポリイソシアネート(3)としては、次のものが例示される。

ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネートなどの脂肪酸族系ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)-ジ

イソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの脂環族系ジイソシアネート；あるいはこれらのジイソシアネートとエチレングリコール、ポリエーテルポリオール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)、ポリカプロラクトンポリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールやイソシアネート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル樹脂(油変性タイプを含む)やアクリル系共重合体、水などとの付加物；あるいはビュレット体；ジイソシアネート同志の共重合体(オリゴマー)；あるいは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート〜ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチル(メタ)クリレートなどのイソシアネート基と共重合性不飽和基を有するビニル系モノマーを必須成分として共重合体あるいは特開昭61-72013で開示されているようなものが挙げられる。

これらのものは、単独でも2種以上の併用でも使用することが出来る。

前記(A)成分の共重合体と無黄変形ポリイソシアネート(3)成分との配合比は塗膜性能の点から  $\text{OH}/\text{NCO}=1/0.5\sim 1/1.5$ (当量比)になる様に配合するのが好ましい。OH 1当量に対してNCO が 0.5当量以下であると伸展性、耐候性、耐溶剤性、耐汚染性など所定の塗膜物性が出ないし、1.5当量以上であると塗膜物性は得られるが高湿度下で発泡し易くなるとか、塗料価格が高くなるといった点で好ましくない。従って、 $\text{OH}/\text{NCO}$ 比は $\text{OH}/\text{NCO}=1/0.5\sim 1/1.5$ (当量比)、就中、 $\text{OH}/\text{NCO}=1/0.7\sim 1/1.2$ (当量比)の範囲内にあるのが好ましい。

本発明の建築外装塗料用樹脂組成物は、前記したアクリルポリオール(A)成分と無黄変形ポリイソシアネート(3)成分を必須の構成成分とするものであるが、その他の配合剤も適宜、使用することができる。

なかでも、曝露中の光沢保持とか高伸展性機能の維持などの耐候性を一段と向上させるために紫

外線吸収剤/ヒンダートアミン系光安定化剤=40〜60/60〜40(固形分比)から成る混合物をアクリルポリオールの固形分に対して0〜10wt%の範囲内で使用するのが好ましい。その際添加量が10wt%以上であると、塗料価格が高くなる上に、低温時に結晶として析出してきたり、耐水性の低下をきたしたり、樹脂溶液が着色したりするので余り好ましくない。紫外線吸収剤とヒンダートアミン系光安定剤との混合比は前記した混合比の範囲外でもある程度、有効性は認められるが、前記した混合比の範囲が最も優れた有効性を示す。

前記紫外線吸収剤の代表的なものを示せば、ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-

5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシベンゾフェノン；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-*tert*-アミル-フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-イソアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール；フェニルサリシレート、4-*tert*-ブチル-フェニルサ

リシレート、*p*-オクチル-フェニルサリシレート；エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル-アクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル-アクリレート；ヒドロキシ-5-メトキシ-アセトフェノン、2-ヒドロキシ-ナフトフェノン；2-エトキシエチル-*p*-メトキシシナメート；ニツケル-ビスオクチルフェニルスルファイド；シュウ酸アニリドなどがあり、これらのものは、アクリルポリオールとの共重合反応終了時もしくは塗料化時に所定量添加すればよい。一方T-17、T-37、T-38（いずれもアデカ・アーガス化学製品）で例示される様なO-ヒドロキシベンゾフェノン基の如き紫外線吸収能を有する有機基と（メタ）アクリル酸基の様な共重合性のエチレン性不飽和基を同一分子中に有する反応性紫外線吸収剤の場合には、所定量をアクリルポリオール(A)成分の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

前記ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、通常HALS（ハルス）と称されるピペリジン系

のもので代表的なものとして、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、又はチヌビン144, 292, 765（いずれもチバ・ガイギー社製品）、HARK LA-57, 62, 63, 67, 68（いずれもアデカ・アーガス化学製品）などがあり、これらのものは、アクリルポリオール(A)成分の共重合反応終了時もしくは塗料化時に、所定量添加すればよいし、HARK LA-82, 87, T-41（いずれもアデカ・アーガス化学製品）の如き、光安定化機能を有する有機基と（メタ）アクリル酸基の如き共重合性のエチレン性不飽和基を有するヒンダードアミン系化合物の場合には、所定量をアクリルポリオール(A)成分の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

さらに有効性を増すために、所望によって「スミライザーBHT」（住友化学工業製品）、「シーノックスBCS」（白石カルシウム製品）、「イルガノックス1010もしくは1076」（チバ・ガイギー社製品）、「ノクライザーTN

P」（大内新興製品）または「アンチオキシダントKB」（西ドイツ国バイエル社製品）などの如き周知慣用の酸化防止剤を併用することもできる。本発明になる建築外装塗料用樹脂組成物は、以上の(A)成分と(B)成分とを必須成分とするものであるが所望によっては、前記した紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤以外に顔料分散剤、タレ止め剤、レベリング剤、硬化促進剤などの公知慣用の各種塗料用添加剤を慣用量にて配合することも出来るし、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂など他の樹脂あるいは高分子化合物のうち相溶性のあるものを本発明の効果を減じない範囲内で併用することも出来る。かくして得られる塗料は、スプレー塗料、ローラー塗料、刷毛塗料など公知慣用の方法で塗装することが出来る。なお、本発明の建築外装塗料用樹脂組成物は顔料を使用しないクリアー塗料として、あるいは顔料を使用したエナメル塗料として用いることができることはいうまでもないことである。

（実施例）

次に、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はその技術思想を逸脱しない限り、これら実施例に何等、限定されるものではない。

なお、各例中、“部”は特に断りのないかぎり全て重量基準である。

#### 製造例(1) 不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1)の合成

攪拌装置、温度計、反応生成水除去装置、N<sub>2</sub>ガス導入管を備えた四ツ口フラスコにイソフタル酸 513部、無水マレイン酸19部、アジピン酸 106部、ネオペンチルグリコール 391部、トリメチロールプロパン83部、ペンタエリスリトール30部、消泡剤 0.005部を仕込んだ 180℃に昇温し、同温度に2時間保持したのち、3時間かけて 220℃まで昇温し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で酸価が9以下になるまで同温度に保持してから、不揮発分が約50%となるようにトルエン/酢酸ブチル=50/50(重量比)で希釈して不揮発分50.0%、粘度0、酸価4.2、OH価67の不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1)を得た。

ラクトン3モル付加アクリレート) 150部から成るモノマー混合物 900部のうち 200部を仕込み、110℃に昇温し、2時間保持したのち、モノマー混合物の残り 700部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート10部、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート5部、アソビスイソプロピロニトリル5部、トルエン 300部から成る混合物を4時間かけて滴下し、滴下が終了後、110℃で約15時間保持した。このようにして不揮発分50%、粘度X-Y、酸価0.9、水酸基価50(ワニス)、 $T_g = -1^\circ\text{C}$ 、 $M_n$  13000、 $M_w/M_n = 5.8$ のアクリルポリオール(A)を得た。

#### 実施例(2)

実施例(1)と同様なフラスコに酢酸ブチル 400部、不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-2) 40部、トルエン 400部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート3部、メチルメタクリレート 603部、 $\alpha$ -ブチルメタクリレート60部、 $n$ -ブチルメタクリレート41部、メタクリル酸6部、T-17(アデカ・アーガス化学株：重合性UV吸収剤) 30部、LA-87(同：重合性ヒンダートアミン系光安定剤) 30部、ブラク

#### 製造例(2) 不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-2)の合成

脱水ヒマシ油脂肪酸 382部、無水マレイン酸5部、無水フタル酸349部、ネオペンチルグリコール 134部、トリメチロールプロパン98部、ペンタエリスリトール 100部、消泡剤 0.005部を仕込む他は製造例(1)と同様にして、不揮発分が50.0%粘度1、酸価3.0、OH価45、油長40%の脱水ヒマシ油変性の不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-2)を得た。

#### 実施例(1)

攪拌装置、温度計、N<sub>2</sub>ガス導入管、冷却器を付した四ツ口フラスコに不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1) 200部、トルエン 100部、酢酸ブチル 500部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート5部を仕込み、さらにスチレン 150部、 $\alpha$ -ブチルメタクリレート 157部、2-ヒドロキシエチルアクリレート43部、ブラクセルFM-3(ダイセル化学株： $\epsilon$ -カプロラクトン3モル付加メタクリレート) 400部、FA-3(ダイセル化学株： $\epsilon$ -カプロ

セルFM-4(ダイセル化学株： $\epsilon$ -カプロラクトン4モル付加メタクリレート) 100部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート48部、2-ヒドロキシエチルアクリレート62部から成るモノマー混合物 250部を仕込み、滴下分として混合物の残り730部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート15部、アソビスイソプロピロニトリル8部、トルエン 180部から成る混合物を用いる以外は実施例(1)と同様にして、不揮発性50%、粘度T、酸価2.2、水酸基価31(ワニス)、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ 、 $M_n$  10000、 $M_w/M_n = 3.5$ のアクリルポリオール(B)を得た。

#### 実施例(3)

実施例(2)に於て、不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-2) 40部の代りに(C-1) 100部、フラスコに仕込むトルエンを 400部から 370部とし、モノマー混合物としてスチレン 100部、メチルメタクリレート 401部、 $n$ -ブチルメタクリレート92部、2-エチルヘキシルメタクリレート50部、メタクリル酸10部、ブラクセルFM-5(ダイセル化学株： $\epsilon$ -カプロラクトン5モル付加メタクリレ

ト) 150部、ブラクセルFA-2(ダイセル化学  
株:  $\epsilon$ -カプロラクトン2モル付加アクリレート)  
50部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート77部、  
T-37(アデカ・アーガス化学株: 重合性UV吸収  
剤)10部、LA-82(同: 重合性ヒンダートアミ  
ン系光安定剤)10部から成る混合物を用い、滴下  
する重合開始剤を $\alpha$ -ブチルパーオクトエート10  
部、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート6部とする以外  
は実施例(2)と同様にして不発揮分50%、粘度 $Z_1$ 、  
酸価 3.5、水酸基価30(ワニス)、 $T_g = 38^\circ\text{C}$ 、  
 $M_n$  15000、 $M_w/M_n = 4.9$ のアクリルポリオール(C)  
を得た。

#### 実施例(4)

実施例(3)に於て、モノマー混合物としてメチル  
メタクリレート 282部、KR-215(信越化学株:  
重合性シリコンモノマー)20部、 $n$ -ブチルメタ  
クリレート 184部、 $n$ -ブチルアクリレート 100  
部、メタクリル酸10部、2-ヒドロキシエチルメ  
タクリレート80部、ブラクセルFM-4(ダイセ  
ル化学株:  $\epsilon$ -カプロラクトン4モル付加メタク

らに重合が終了した時点でチヌビン 328(チバ・  
ガイギー社: ベンゾトリアゾール系UV吸収剤)48  
部、チヌビン 770(同ヒンダートアミン系光安定  
剤)32部を添加する以外は実施例(1)と同様にして、  
不発揮分50%、粘度O、酸価 7.9、水酸基価22  
(ワニス)、 $T_g = 35^\circ\text{C}$ 、 $M_n$  8000、 $M_w/M_n =$   
7.1のアクリルポリオール(D)を得た。

#### 実施例(5)

実施例(1)と同様なフラスコにフマル酸10部、不  
飽和基含有ポリエステル樹脂(C-2)100部、酢酸ブ  
チル 200部、トルエン 500部、 $\alpha$ -ブチルパーオ  
クトエート4部を仕込み、さらにブラクセルFA  
-4(ダイセル化学株:  $\epsilon$ -カプロラクトン4モ  
ル付加アクリレート)200部、ブラクセルFA-  
6(同:  $\epsilon$ -カプロラクトン6モル付加アクリレ  
ート)50部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート  
33部、スチレン50部、メチルメタクリレート 333  
部、 $\alpha$ -ブチルメタクリレート 100部、エチルア  
クリレート 174部から成るモノマー混合物のうち  
300部を仕込んだのち、90℃に昇温し、90℃で1

リレート)104部、ブラクセルFM-6(同:  $\epsilon$ -  
カプロラクトン6モル付加メタクリレート)200  
部から成る混合物を用いて、滴下する重合開始剤  
として $\alpha$ -ブチルパーオクトエート25部、アソビスイ  
ソプロチロニトリル10部を用いる以外実施例(2)と同  
様にして、不発揮分50%、粘度P、酸価 3.6、水  
酸基価30(ワニス)、 $T_g = 12^\circ\text{C}$ 、 $M_n$  8000、 $M_w$   
 $/M_n = 3.8$ のアクリルポリオール(E)を得た。

#### 実施例(6)

実施例(1)に於て、不飽和基含有ポリエステル樹  
脂(C-1)を200部から300部、フラスコに仕込む  
トルエンを100部から50部とし、モノマー混合物  
をブラクセルFM-2(ダイセル化学株:  $\epsilon$ -カ  
プロラクトン2モル付加メタクリレート)150部、  
スチレン 300部、メチルメタクリレート38部、 $\alpha$ -  
ブチルメタクリレート192部、 $n$ -ブチルアク  
リレート50部、ジ- $\alpha$ -ブチルフマレート100部、  
アクリル酸20部から成る混合物を用い、滴下する  
重合開始剤として $\alpha$ -ブチルパーオクトエート25  
部、アソビスイソプロチロニトリル10部を用い、さ

時間保持したのち、30分かけて110℃に昇温し、  
110℃で30分保持したのち、モノマー混合物の残  
り450部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート10部、 $\alpha$ -  
ブチルパーベンゾエート5部、アソビスイソプ  
ロチロニトリル7部、トルエン 250部から成る混  
合物を4時間かけて滴下しそのまま110℃で保持し、  
重合が終了した時点でチヌビン328 25部、チヌビ  
ン770 25部を添加して不発揮分50%、粘度W-X、  
酸価 5.0、水酸基価20(ワニス)、 $T_g = 20^\circ\text{C}$ 、  
 $M_n$  12000、 $M_w/M_n = 4.2$ のアクリルポリオール(F)  
を得た。

#### 実施例(7)

実施例(2)に於て、モノマー混合物としてブラク  
セルFM-6 500部、2-ヒドロキシエチルアク  
リレート76部、メチルメタクリレート 294部、 $n$ -  
ブチルメタクリレート 100部、メタクリル酸10  
部から成る混合物を用いる以外は実施例(2)と同様  
にして、不発揮分50%、粘度X、酸価 3.5、水酸  
基価36(ワニス)、 $T_g = -5^\circ\text{C}$ 、 $M_n$  10000、 $M_w$   
 $/M_n = 3.3$ のアクリルポリオール(G)を得た。

## 実施例(8)

実施例(2)に於て使用溶剤をトルエン単独としモノマー混合物としてブラクセルFM-3 122部、ブラクセルFM-4 100部、ブラクセルFA-5 (ダイセル化学㈱:  $\epsilon$ -カプロラクトン5モル付加アクリレート) 50部、メチルメタクリレート 351部、2-エチルヘキシルメタクリレート 197部、*n*-ブチルメタクリレート 150部、メタクリル酸6部、2-メタクリルロイルオキシエチルアジッドホスフェート2部から成る混合物を用い、点滴する重合開始剤として $\alpha$ -ブチルパーオクトエート8部、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート5部、アゾビスイソプロチロニトリル2部を用い、重合が終了した時点でチヌビン 900 (チバ・ガイギー社: ベンゾトリアゾール系UV吸収剤) 16部、チヌビン 292 (同: ヒンダートアミン系光安定剤) 24部を添加する以外は実施例(2)と同様にして、不揮発分50%、粘度 $Z_1$ 、酸価 2.8、水酸基価15 (ワニス)、 $T_g = 20^\circ\text{C}$ 、 $\overline{M}_n$  16000、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.1$ のアクリルポリオール(I)を得た。

トルエン 400部を仕込み 110 $^\circ\text{C}$ に昇温し、110 $^\circ\text{C}$ ブラクセルFM-4 100部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート48部、2-ヒドロキシエチルアクリレート66部、メチルメタクリレート 665部、*n*-ブチルメタクリレート 115部、メタクリル酸6部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート18部、アゾビスイソプロチロニトリル8部、トルエン 200部から成る混合物を4時間かけて滴下する他は実施例(1)と同様にして、不揮発分50%、粘度U、酸価 2.1、水酸基価31 (ワニス)、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ 、 $\overline{M}_n$  10000、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.3$ のアクリルポリオール(K)を得た。

## 比較例(4)

実施例(1)と同様なフラスコに酢酸ブチル 500部、トルエン 300部を仕込み 110 $^\circ\text{C}$ に昇温し、110 $^\circ\text{C}$ でスチレン 150部、*n*-ブチルメタクリレート 235部、ブチルアクリレート 383部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 232部、 $\alpha$ -ブチルパーオクトエート10部、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート5部、アゾビスイソプロチロニトリル5部、トルエン 200部から成る混合物を4時間かけて滴下す

## 比較例(1)

実施例(1)に於て、モノマー混合物として、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 108部、スチレン 150部、*n*-ブチルメタクリレート 297部、*n*-ブチルアクリレート 345部から成る混合物を用いる他は、実施例(1)と同様にして、不揮発分50%、粘度W-X、酸価 0.9、水酸基価50 (ワニス)、 $T_g = -1^\circ\text{C}$ 、 $\overline{M}_n$  13000、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 5.7$ のアクリルポリオール(I)を得た。

## 比較例(2)

実施例(2)に於て、モノマー混合物として、2-ヒドロキシエチルアクリレート 125部、メチルメタクリレート608部、*n*-ブチルメタクリレート 241部、メタクリル酸6部から成る混合物を使用する他は実施例(2)と同様にして、不揮発分50%、粘度S、酸価 2.0、水酸基価31 (ワニス)、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ 、 $\overline{M}_n$  10000、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.4$ のアクリルポリオール(J)を得た。

## 比較例(3)

実施例(1)と同様なフラスコに酢酸ブチル 400部、

る他は実施例(1)と同様にして、不揮発分50%、粘度X、酸価 0.8、水酸基価50 (ワニス)、 $T_g = -1^\circ\text{C}$ 、 $\overline{M}_n$  13000、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.2$ のアクリルポリオール(L)を得た。

## 比較例(5)

実施例(5)に於て、モノマー混合物を2-ヒドロキシエチルメタクリレート46部、2-ヒドロキシエチルアクリレート41部、スチレン 300部、メチルメタクリレート 117部、*n*-ブチルメタクリレート 100部、ブチルアクリレート126部、ジイソブチルマレート 100部、アクリル酸20部から成る混合物を用い、紫外線吸収剤と光安定剤を添加しない以外は実施例(5)と同様にして、不揮発分50%、粘度P、酸価 7.8、水酸基価30 (ワニス)、 $T_g = 35^\circ\text{C}$ 、 $\overline{M}_n$  8000、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.1$ のアクリルポリオール(M)を得た。

以上の様にして調製したアクリルポリオール成分を用いて塗膜物性の評価を行なった。結果を第1表にまとめて示す。

&lt; 第 1 表 &gt;

		実測例 (1)	実測例 (2)	実測例 (3)	実測例 (4)	実測例 (5)	実測例 (6)	実測例 (7)	実測例 (8)	比較例 (9)	比較例 (10)	比較例 (11)	比較例 (12)	比較例 (13)	比較例 (14)	比較例 (15)	備考	
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)		
練肉配合	アクリルポリオール							100										
	タイベークCR-93	39	42	42	39	38	38	35	32	39	42	42	39	42	40	40	石原産業樹脂化学工業	
	トルエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
	パーノック DN-950	30								4.5	30				30			
	硬化剤																	
配合	Y6-571		58	58				18				58					大日本インキ化学工業 ポリイソシアネート	
	Y6-572				45		15											
	DN-955					27										37		
	DN-990																	
	硬化剤																	
塗膜	60℃グロス	94	92	93	91	96	92	91	92	93		91		91		93	94	
	鏡面、キズつき	F	F	H8	H8	F	H8	F	F	F	F	F	F	F	H8	B		
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
塗膜物	ウェットカーボン	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	
	20℃	145	150	210	180	235	220	140	163	110	118	115	94	118				
	-10℃	58	70	90	85	100	95	60	66	10	13	11	8	15				
	20℃	42	40	11	22	12	14	43	51	58	55	57	88	59				
	-10℃	68	61	57	56	47	49	69	60	117	112	111	128	120				
	バグび	131	150	208	180	230	220	130	162	70	71	68	53	66				
	20℃	45	70	87	60	90	96	44	68	3	4	4	4	5				
	-10℃																	
	80℃×150%×7日間																	
	バグび	9.5	6.5	10.3	10.0	11.6	13.1	14.8	11.1	6.9	2.4	3.8	4.1	4.9				
塗膜性	20℃水中中180hrs → 20℃×30hrs→50℃×30hrs×10回																	
	テスト																	
	促進試験	82	91	88	83	90	88	81	87	74	71	70	73	64				
	自然	88	97	95	93	92	90	86	91	79	74	74	78	71				
	自然																	
	自然																	
	自然																	
	自然																	
	自然																	
	自然																	
顔料分散性	カーボンブラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	シンカシャレッド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	シアニブルー	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	白/黒系	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	3.1	3.8	0.3				
	白/赤系	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	2.9	2.8	0.2				
	白/青系	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	2.0	2.5	0.3				
	白/黄系																	
	白/紫系																	
	白/緑系																	
	白/黒系																	

## (試験条件)

- ① 塗料化：所定の練肉配合にて、サンドミルで60分間練肉して白エナメルベースを得たのち、所定量の硬化剤を配合してアクリルウレタン塗料を調製した。
- ② 塗装：得られたアクリルウレタン塗料をキシレン/酢酸ブチル=60/40溶剤で塗装粘度まで稀釈したのち、乾燥膜厚が70~75μになるように各基材上にスプレー塗装した。
- ③ 硬化乾燥：室温で2週間放置して乾燥させた。
- ④ 伸び、抗張力試験：(注-1)の様な配合の弾性アクリルエマルジョン塗料を使用して作成した膜厚約1mmのアクリルエマルジョン乾燥塗膜上に、上述の様に作成したアクリルウレタン塗料を塗装し、常温で2週間乾燥させたものを使用してJIS-A-6910(1984) 5・13に準拠して行なった。
- ⑤ 伸び時劣化試験：④で作成した複層塗膜を使

用してJIS A 6910(1984) 5・13に準拠して行なった。

- ⑥ 付着強度：④で作成した複層塗膜を使用してJIS A 6910(1984) 5・8に準拠して行なった。
- ⑦ コールドサイクルテスト：JIS A 6910(1984) 5・9に準拠して行なった。
- ⑧ 顔料分散性  
(単色系)
  - ・カーボンブラック：ロイヤルスペクトラマークI (コロンビアカーボン社) PWC5%
  - ・シンカシャレッド：ファストゲン・スーパーレッドBN (大日本インキ化学工業) PWC10%
  - ・ジアニンブルー：ファストゲンブルーFGS (大日本インキ化学工業) PWC10%
 所定の条件で練肉した原色エナメルベースについて凝集、チクソ性を目視判定。

## (混色系)

上記の各色エナメルベースを白/原色=98/2  
(顔料比)になる様に配合したものに硬化剤を配合してから溶剤で希釈したのちスプレー塗装し、指触乾燥が終了後に、一部残しておいた同一の塗料を該塗装板の約半分に流しぬりし、硬化させる。分散性の良否はスプレー部分と流しぬり部分との色差( $\Delta E$ )で判定する。数値が小さいほど分散性が優れている。

## ⑧ 耐汚染性:

## (i) フェルトペンによる汚染:

フェルトペンにて汚染後、室温で2時間放置したのち、石油ベンジン/エタノール=1/1溶剤でふきとり、痕跡の程度を目視判定。

- ◎: 全く跡が残らない
- : 少し跡が残る
- △: 可成り跡が残る
- ×: 非常に跡が残る

## (ii) ウエットカーボンによる汚染:

3%のカーボン水分散体をつくり、綿でかる

## (注-2): &lt;硬化剤の内容&gt;

バーノックDN-950: ヘキサメチレンジイソシアネート〜トリチロールプロパン付加体(標準品)

バーノックY6-571, DN-955: ヘキサメチレンジイソシアネート〜軟質ポリエステルジオール

(平均分子量約 600) 付加体(2官能形)

バーノックY6-571: 同上 (3官能形)

バーノックDN-990: ヘキサメチレンジイソシアネート重合体(3量体)

## (発明の効果)

本発明のε-カプロラクトン付加ビニル系モノマー及び共重合体飽和基含有ポリエステル樹脂を必須の共重合性モノマーとして調製されるアクリルポリオール成分と、無黄変形ポリイソシアネート成分とからなる建築外装塗料用樹脂組成物は、伸展性、顔料分散性、耐候性の非常に優れた塗膜を形成することができる。

特に、本発明の建築外装塗料用樹脂組成物は、

くこすりつけ、常温で1日放置後、水洗し、痕跡を目視判定する。

判定基準は(i)に同じ。

(注-1): <複層タイプ弾性アクリルエマルジョン塗料の配合>

ボンコート3663	432.0
デモールEP (花王アトラス)	6.0
エチレングリコール(三菱油化)	4.3
アデカネート B-187(旭電化)	13.0
セルトップ IIP-103(帝国化工)	4.3
炭カル NS-100(日東粉化)	380.5
ASP-600(ENGEL HARD)	67.7
タイバーク R-550(石原産業)	13.0
5%ハイメトロース	
90SH-1500(信越化学)	28.9
アデカノール UH-420(旭電化)	2.7
水	47.6
Total	1,000.0

低温時の伸展性や加熱時の伸展性劣化などに厳しい性能要求がなされている伸長性複層仕上塗料として有用なものである。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社  
代理人 弁理士 水野喜夫